

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-330650

(43) 公開日 平成4年(1992)11月18日

(51) Int.Cl.⁵
G 1 1 B 7/26
B 2 9 C 33/42
// B 2 9 L 17:00

識別記号 庁内整理番号
7215-5D
8927-4F
4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁)

(21) 出願番号 特願平3-100050

(22) 出願日 平成3年(1991)5月1日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(71) 出願人 000004123

日本钢管株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 河野 通洋

千葉県佐倉市白井645-22

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 光ディスク用基板の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 光学的に透明性を有する基板上にプライマー層を形成し、このプライマー層上に光硬化性樹脂から成る案内溝及び／又は信号ピットの凹凸パターンを有する層を形成する光ディスク用基板の製造方法において、上記プライマー層が、メタクリル基を有するアルコキシラン、アクリル酸エステル及び光重合開始剤を含有する紫外線硬化型プライマー塗料を基板上に2回以上スピンドルコートし、紫外線を照射した後、焼付けを行なうことによって形成されることを特徴とする光ディスク用基板の製造方法。

【効果】 本発明の製造方法によれば、基板と2P樹脂との間の接着強度が増大し、2P法の連続成形時における不良品発生率が低減するとともに、高温高湿中においても、基板と2P樹脂との間の接着強度が低下することのない、信頼性の高い光ディスク用基板を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光学的に透明性を有する基板上にプライマー層を形成し、このプライマー層上に光硬化性樹脂から成る案内溝及び／又は信号ピットの凹凸パターンを有する層を形成する光ディスク用基板の製造方法において、上記プライマー層が、メタクリル基を有するアルコキシシラン、アクリル酸エステル及び光重合開始剤を含有する紫外線硬化型プライマー塗料を基板上に2回以上スピニコートし、紫外線を照射した後、焼付けを行なうことによって形成されることを特徴とする光ディスク用基板の製造方法。

【請求項2】 紫外線硬化型プライマー塗料中のメタクリル基を有するアルコキシシランの含有量が1～10重量%の範囲にあり、アクリル酸エステルの含有量が80～98重量%の範囲にあり、光重合開始剤の含有量が1～10重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の光ディスク用基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は光学的透明性を有する基板上に、2P(Photo Polymerization)法により、光硬化性樹脂(Photo Polymer、以下、2P樹脂という。)から成る案内溝及び／又はあるいは信号ピット等の凹凸パターンを有する層(以下、2P層といふ。)を形成する光ディスク用基板の製造方法に関し、更に詳しくは基板と2P層との間の接着性に優れた光ディスク用基板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 光ディスクには、大きくわけて、再生専用型、追記型、書換え可能型の3種類が知られており、再生専用型及び追記型光ディスクは、既に様々な分野で利用されている。書換え可能型光ディスクの開発も急速に進展しており、とりわけ光磁気ディスクは本格的な実用化時期を迎えようとしている。これらの光ディスク用の基板材料には、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートの如き熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂の如き熱硬化性樹脂、あるいはガラスが一般に用いられている。また、特に光磁気ディスク用基板材料として、低複屈折、低吸水率といった特徴を有する新規なポリオレフィン系の樹脂についても、盛んに研究が行われている。

【0003】 多種多様かつ莫大な情報の伝達、加工、蓄積が必要な昨今、記録媒体である光ディスクに求められる性能は、大容量化、データ転送の高速化、高信頼性であり、現在の光ディスクの研究の中心は、これらの点に集中して行われている。これらの高度な性能を実現するためには、基板材料の果たす役割は非常に重要であり、その意味でガラス基板に大きな期待が寄せられている。

【0004】 例えば、大容量化は、基板の口径を大きくすることによって実現できるが、現在最も多く用いられているポリカーボネート基板では口径300mm程度になる

ン系不飽和シランをメチルアルコールで希釈したプライマーが有効であることが示されている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】上記した従来の方法はいずれも、ガラス基板と2P樹脂との間の接着性向上にある程度の効果が認められる。しかしながら、成形性に優れた、即ち流動性が良好(700cps以下)で、硬化後スタンパーからの剥離性の良い2P樹脂を用いて連続2P成形を行なった場合、部分的にウキが発生するものや、「セロテープ」(ニチバン社製のセロファン粘着テープ)を使用した基盤目剥離試験(JIS, K5400, 8.52、種規格)において、残膜率(〔全正方形面積-はがれの面積〕÷全正方形面積)が90%以下の不良品が発生してしまうことがある。これらは、ガラス基板と2P樹脂との間の初期接着性が、不十分なことから発生する問題である。また、この初期接着強度の弱さ故に、スタンパーからの剥離の際、2P層に微小な起伏が生じるため、軸方向加速度が規格外(20m/秒²)となる不良品が発生する場合もある。

【0014】さらに、初期の接着強度が良好であっても、高温高湿中(例えば80°C、85%RH)において経時にクラック、シワ、ウキが発生してしまう場合もある。

【0015】以上のように、前記した従来のガラス基板上にプライマー処理を施す方法では、ガラス基板と2P樹脂との間の接着強度は不十分で、連続成形を行なう際の不良品発生率が高くなってしまうという問題点があった。

【0016】本発明が解決しようとする課題は、光学的に透明性を有する基板上に2P樹脂から成る案内溝及び/又はプリフォーマット信号ピット等の凹凸パターンを有する層を設けた光ディスク用基板の、基板と2P樹脂との間の接着強度を増大し、2P法の連続成形時における不良品発生率を低減するとともに、高温高湿中においても、ガラス基板と2P樹脂との間の接着強度が低下することのない、信頼性の高い光ディスク用基板の製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、光学的に透明性を有する基板上にプライマー層を形成し、このプライマー層上に光硬化性樹脂(2P樹脂)から成る案内溝及び/又は信号ピットの凹凸パターンを有する層(2P層)を形成する光ディスク用基板の製造方法において、上記プライマー層が、メタクリル基を有するアルコキシシラン、アクリル酸エステル及び光重合開始剤を含有する紫外線硬化型プライマー塗料を基板上に2回以上スピンドルコートし、紫外線を照射した後、焼付けを行なうことによって形成されることを特徴とする光ディスク用基板の製造方法を提供する。

【0018】第1図は、本発明による光ディスク用基板

の断面図である。この図において、1はディスク状のガラス基板、2はメタクリル基を有するアルコキシシラン、アクリル酸エステル及び光重合開始剤を含有する紫外線硬化型プライマー塗料から成るプライマー層、3は2P法により2P樹脂から成る案内溝及び/又は信号ピット等の凹凸パターンを形成した層(2P層)を示している。

【0019】ガラス基板1には、化学強化したソーダライムガラスあるいはソーダアルミニノ珪酸ガラスの如きガラスが適しており、ディスク状に加工したものが用いられる。

【0020】ガラス基板は、表面に付着した有機物あるいは埃等を除去する目的で、プライマー層2を形成する直前に、洗浄を行なう。洗浄方法としては、4~8漕連続式の自動洗浄装置を用いた、純水及び洗剤中のスクラブ洗浄、超純水洗浄等が有効である。この洗浄を施すことにより、ガラス基板表面上の有機物及び埃等は除去される。

【0021】プライマー層2は、メタクリル基を有するアルコキシシランとアクリル酸エステルと光重合開始剤を含有する紫外線硬化型プライマー塗料を2回以上スピンドルコートし、紫外線を照射した後、100~200°Cの温度範囲内で焼付けを行なうことによって形成される。

【0022】本発明で使用するアクリル酸エステルとしては、例えば、アジピン酸プロピレンオキシドアクリル酸、トリメット酸ジエチレングリコールアクリル酸の如きポリエステルアクリレート；ビスフェノールAエピクロルヒドリンアクリル酸、フェノールノボラックエピクロルヒドリンアクリル酸の如きエポキシアクリレート；エチレングリコールアジピン酸トリレンジイソシアネート2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールトリレンジイソシアネート2-ヒドロキシエチルアクリレートの如きウレタンアクリレート；2-ヒドロキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレートの如き单官能アクリレートモノマー；ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、3-メチルペンタンジオールジアクリレートの如き2官能アクリレートモノマー；トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの如き3官能以上の多官能アクリレートモノマー等が挙げられる。

【0023】これらのアクリル酸エステルは、単独あるいは二種以上を混合して用いることができる。

【0024】紫外線硬化型プライマー塗料中のアルコキシシランの配合割合は、1~10重量%の範囲が好ましく、アクリル酸エステルの配合割合は、80~98重量%の範囲が好ましく、光重合開始剤の配合割合は、1~10重量%の範囲が好ましい。

【0025】また、プライマー構成材料の流動性を向上させる目的で、有機溶媒を加えることもできる。

【0026】プライマー層構成材料に添加することができる有機溶媒としては、前記したアクリル酸エステルと混合した場合に均一な溶液となり、流動性が向上することが必要であり、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼンの如き芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトンの如きケトン類；酢酸エチル、酢酸n-ブチルの如きエステル類；エチルアルコール、イソプロピルアルコールの如きアルコール類等が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独あるいは二種以上を混合して用いることができる。

【0027】プライマー層の塗布は、スピンドル法、ディッピング法、スプレー法の如き公知の塗布法を用いることができるが、量産性が高く、均一な塗膜の形成が容易な点でスピンドル法が最適である。またスピンドル法で塗膜を形成する場合には、そのままガラス基板を回転させておくことにより、塗布液を乾燥することができる。このスピンドル法を2回以上連続して行なうことにより、ガラス基板表面に均一なプライマー層が形成され、ガラスに対する2P樹脂層3の接着力のむらが無くなる。これにより、スピンドル法1回のみの場合と比べると、2P法の連続成形時における不良品発生率が非常に低減される。

【0028】プライマー構成材料を塗布し、常温、常湿において乾燥（スピンドル乾燥）し、紫外線を照射してアクリル酸エステルを硬化させた後、焼付けを行なう。焼付けは、空気中で100～200°Cで10～60分程度行なうのが好ましい。常温、常湿においてある程度乾燥する前に、この焼付けを行なうと、塗布溶液の急激な温度上昇及び蒸発が起こるために、形成されるプライマー層が不均一なものになってしまう。

【0029】2P樹脂から成る2P層3は、2P法により、以下のプロセスで形成される。即ち、レーザーピームをガイドする為の案内溝あるいはプリフォーマット信号ピット等の凹凸パターンが形成されたスタンパー（電鋳法により原盤から転写されてできた成形用金型）上に、液状の2P樹脂を塗布し、シランカップリング剤から成るプライマー層2を形成した面が、スタンパー側になるようにガラス基板1を配置し、加圧して未硬化の2P樹脂を押し広げ、ガラス基板側から紫外線を照射して2P樹脂を硬化させた後、スタンパーから剥離することにより、所望の凹凸パターンを有する2P層3を形成する。

【0030】本発明の2P層を形成する際に使用する2P樹脂としては、例えば、光ラジカル重合可能なプレポリマー、モノマー及び光ラジカル重合開始剤を主成分とする光ラジカル重合組成物；光カチオン重合可能なプレポリマー、モノマー、及び光カチオン重合開始剤を主成分とする光カチオン重合組成物；光ラジカル重合組成物

及び光カチオン重合組成物を混合した組成物、等の紫外光により硬化する組成物であって、硬化後のスタンパーからの剥離性、凹凸パターンの転写性及び耐湿熱性が良好なものであれば、特に制限なく使用することができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。

【0032】（実施例1）まず、外径130mm、内径15mm、厚さ1.1mmの、ソーダアルミノ珪酸ガラス基板を、5漕式の自動洗浄装置を用いて、純水及び洗剤中でスクラップ洗浄、超純水中での超音波洗浄を施すことにより、ガラス基板表面上の有機物及び埃を除去した。

【0033】洗浄後30分以内に、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン3.0重量%、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート40重量%、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート30重量%、キシレン25.0重量%、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2.0重量%から成るプライマー塗料を、ガラス基板上にスピンドル法により以下の(1)、(2)のように回転速度を2段階に変えて塗布した。

【0034】（スピンドル条件）

- (1) 低速回転 : 60rpm、14秒
(プライマー塗出 : 10秒)
- (2) 高速回転 : 2,800rpm、30秒

【0035】上記(1)、(2)を2回繰り返して、プライマー塗料の塗布及び乾燥を行なった後、紫外線を30mW/cm²で20秒間照射して、プライマー層を硬化させた。続いて、クリンオーブン内で、100°C、1時間の焼付け処理をした。

【0036】上記方法によりプライマー層を形成した20枚のガラス基板のプライマー層形成面上に、2P成形機（大日本インキ化学工業（株）製）を用いて連続成形を行い、2P樹脂層を形成した。この場合、2P樹脂として、「STM-401」（大日本インキ化学工業（株）製）を用いた。

【0037】50枚総てのガラス基板において、成形状態は良好で、2P成形時において、ガラス基板をスタンパーから剥離する際、硬化した2P樹脂の一部もしくは全部がスタンパー側に残ることもなく、またガラス基板上に形成された2P層の一部にウキ（ガラス基板と2P層の間に生じる空気層）が生じることも無かった。

【0038】2P樹脂層とガラス基板との初期接着力を評価するため、「セロテープ」を用いた基盤目剥離試験（JIS、D-202、8.121種規格）を行なった結果、50枚総てのガラス基板で、残膜率は100%であった。

【0039】また、80°C、85%RH、2,000時間の耐湿熱試験後においても、50枚総てのガラス基板で、残膜率は100%で、2P樹脂層には、クラック、シワ、ウキの発生は見られなかった。

【0040】(実施例2) 実施例1において、ソーダアルミノ珪酸ガラスに代えて、ソーダライムガラスを用いた以外は、実施例1と同様にしてガラス基板上にプライマー層及び2P樹脂層を形成した結果、50枚総てのガラス基板において、成形状態が良好であった。

【0041】実施例1と同様にして、基盤目剥離試験を行なった結果、50枚総てのガラス基板で、残膜率は100%であった。また、80°C、85%RH、2,000時間の耐湿熱試験後における基盤目剥離試験の結果は、48枚が残膜率100%、2枚が残膜率90%以上100未満であり、2P樹脂層には、総ての基板において、クラック、シワ、ウキの発生は見られなかった。

【0042】(比較例1) 実施例1において、プライマー塗料の塗装回数を1回にした以外は、実施例1と同様にしてガラス基板上にプライマー層及び2P樹脂層を形成した結果、50枚総てのガラス基板において、成形状態が良好で、2P成形時において、ガラス基板をスタンパーから剥離する際、硬化した2P樹脂の一部もしくは全部がスタンパー側に残ることもなく、またガラス基板上に形成された2P層の一部にウキ(ガラス基板と2P層の間に生じる空気層)が生じることも無かった。

【0043】2P樹脂層とガラス基板との初期接着力を評価するため、実施例1と同様にして基盤目剥離試験を行なった結果、22枚が残膜率100%、21枚が残膜率90%以上100%未満、7枚が残膜率80%以上90%未満であった。

【0044】また、80°C、85%RH、2,000時間の耐湿熱試験後における基盤目剥離試験の結果は、38枚が残膜率90%以上100%未満、11枚が残膜率80%以上90%未満で、1枚が残膜率60%以上70%未満であった。また、18枚の基板で、2P樹脂層にウキの発生が認められた。

【0045】(比較例2) 比較例1において、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.0重量%、トルエン97.0重量%から成るプライマー塗料を使用し、20枚のガラス基板を使用した以外は、比較例1と同様にしてガラス基板上にプライマー層及び2P樹脂層を形成した結果、20枚のガラス基板中、成形状態が良好であったのは11枚で、9枚のガラス基板は、2P成形時にスタンパーから剥離する際、硬化した2P樹脂の一部がスタンパー側に残ってしまった。

【0046】2P樹脂層とガラス基板との初期接着力を評価するため、実施例1と同様にして基盤目剥離試験を行なった結果、20枚総てのガラス基板で、残膜率は20%以下であった。

【0047】(比較例3) 比較例1において、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.0重量%、酢酸-n-ブチル98.0重量%から成るプライマー塗料を使用し、20枚のガラス基板を使用した以外は比較例1と同様にしてガラス基板上にプライマー層及び2P樹脂層を形成した結果、20枚のガラス基板中、成形状態が良好であ

ったのは18枚で、7枚のガラス基板は、2P成形時にスタンパーから剥離する際、硬化した2P樹脂の一部がスタンパー側に残ってしまった。

【0048】2P樹脂層とガラス基板との初期接着力を評価するため、実施例1と同様にして基盤目剥離試験を行なった結果、20枚総てのガラス基板で、残膜率は20%以下であった。

【0049】(比較例4) 比較例1において、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン2.0重量%、エチルアルコール98.0重量%から成るプライマー塗料を使用した以外は、比較例1と同様にしてガラス基板上にプライマー層及び2P樹脂層を形成した結果、50枚のガラス基板中、成形状態が良好であったのは42枚で、8枚のガラス基板は、2P成形時にスタンパーから剥離する際、硬化した2P樹脂の一部がスタンパー側に残ってしまった。

【0050】2P樹脂層とガラス基板との初期接着力を評価するため、実施例1と同様にして基盤目剥離試験を行なった結果、8枚が残膜率80%以上90%未満、10枚が残膜率70%以上80%未満、32枚が残膜率70%未満であった。

【0051】また、80°C、85%RH、2,000時間の耐湿熱試験後の基盤目剥離試験の結果は、50枚総てのガラス基板で、残膜率は50%以下であった。また32枚の基板で、2P樹脂層にウキの発生が認められた。

【0052】(比較例5) 実施例1において、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン2.0重量%、エチルアルコール98.0重量%の混合溶液から成るプライマー塗料を使用した以外は実施例1と同様にしてガラス基板上にプライマー層及び2P樹脂層を形成した結果、50枚のガラス基板中、成形状態が良好であったのは40枚で、10枚のガラス基板は、2P成形時にスタンパーから剥離する際、硬化した2P樹脂の一部がスタンパー側に残ってしまった。

【0053】2P樹脂層とガラス基板との初期接着力を評価するため、実施例1と同様にして基盤目剥離試験を行なった結果、6枚が残膜率80%以上90%未満、10枚が残膜率70%以上80%未満、34枚が残膜率70%未満であった。

【0054】また、80°C、85%RH、2,000時間の耐湿熱試験後の基盤目剥離試験の結果は、50枚総てのガラス基板で、残膜率は50%以下であった。また38枚の基板で、2P樹脂層にウキの発生が認められた。

【0055】(比較例6) 比較例1において、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン2.0重量%、エチルアルコール98.0重量%から成るプライマー塗料を使用し、20枚のガラス基板を使用した以外は、比較例1と同様にしてガラス基板上にプライマー層及び2P樹脂層を形成した結果、20枚のガラス基板中、成形状態が良好であったのは6枚で、14枚のガラス基板は、2P成形時に

スタンパーから剥離する際、硬化した2P樹脂の一部がスタンパー側に残ってしまった。

【0056】2P樹脂層とガラス基板との初期接着力を評価するため、実施例1と同様にして基盤目剥離試験を行なった結果、20枚総てのガラス基板で、残膜率は20%以下であった。

【0057】(比較例7) 比較例1において、アーメルカプトプロピルトリメトキシシラン2.0重量%、メチルアルコール98.0重量%から成るプライマー塗料を使用し、20枚のガラス基板を使用した以外は、比較例1と同様にしてガラス基板上にプライマー層及び2P樹脂層を形成した結果、20枚のガラス基板中、成形状態が良好であったのは6枚で、14枚のガラス基板は、2P成形時にスタンパーから剥離する際、硬化した2P樹脂の一部がスタンパー側に残ってしまった。

【0058】2P樹脂層とガラス基板との初期接着力を評価するため、実施例1と同様にして基盤目剥離試験を行なった結果、50枚総てのガラス基板で、残膜率は20%以下であった。

【0059】(比較例8) 外径130mm、内径15mm、厚さ1.1mmの、ソーダアルミノ珪酸ガラス基板を、5槽式の自動洗浄装置を用いて、純水及び洗剤中でスクラブ洗

浄、超純水中での超音波洗浄を施すことにより、ガラス基板表面上の有機物及び埃を除去した。

【0060】洗浄後30分以内に、2P樹脂として、「STM-401」(大日本インキ化学工業(株)製)を用いて、2P成形機(大日本インキ化学工業(株)製)により10枚の連続成形を行なった結果、総てのガラス基板において、スタンパーから剥離する際、硬化した2P樹脂の大部分がスタンパー側に残ってしまった。

【0061】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、ガラス基板と2P樹脂との間の接着強度が増大し、2P法の連続成形時における不良品発生率を低減するとともに、高温高湿中においても、ガラス基板と2P樹脂との間の接着強度が低下することのない、信頼性の高い光ディスク用基板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1図は、本発明にかかる光ディスク用基板の基本構成を示した断面図である。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 プライマー層
- 3 2P層

【図1】

第1図



PAT-NO: JP404330650A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04330650 A
TITLE: PRODUCTION OF SUBSTRATE FOR
OPTICAL DISK
PUBN-DATE: November 18, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KONO, MICHIIRO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
DAINIPPON INK & CHEM INC	N/A
NKK CORP	N/A

APPL-NO: JP03100050

APPL-DATE: May 1, 1991

INT-CL (IPC): G11B007/26 , B29C033/42

US-CL-CURRENT: 369/275.4

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase the strength of adhesion between a substrate and a photosetting resin and to lower a defective generation rate by applying a UV curing type primer coating material contg. a prescribed compd. and photopolymer. initiator ≥ 2 times by spin coating on the substrate and baking

the coating after irradiation with UV rays.

CONSTITUTION: A primer layer 2 is formed on the optically transparent glass substrate 1 and a 3P layer 3 having rugged patterns of guide grooves and/or signal pits consisting of a photosetting resin (2P resin) is formed thereon. The primer layer 2 is formed by applying the UV curing type primer coating material contg. alkoxy silane having a methacrylic group, acrylate and the photopolymer. initiator ≥ 12 times by spin coating and baking the coating after the irradiation with the UV rays.

The acrylate is used alone or by mixing ≥ 2 kinds thereof. The compounding ratio of the alkoxy silane in the primer coating material is preferably in a 1 to 10wt.% range and the compounding ratio of the acrylate is preferably 80 to 90wt.%. The compounding ratio of the photopolymer. initiator is preferably 1 to 10wt.%.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio